

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月15日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-205679

[ST.10/C]:

[JP2002-205679]

出 願 人

Applicant(s):

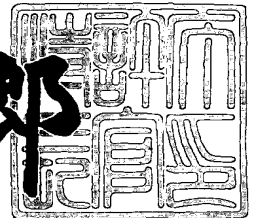
エヌイーシートーキン株式会社

エヌイーシートーキン富山株式会社

2003年 6月24日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3049698

【書類名】 特許願

【整理番号】 T-9419

【提出日】 平成14年 7月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 9/15

【発明者】

 【住所又は居所】 富山県下新川郡入善町入膳560番地 エヌイーシート
 ーキン富山株式会社内

 【氏名】 荒居 真二

【発明者】

 【住所又は居所】 富山県下新川郡入善町入膳560番地 エヌイーシート
 ーキン富山株式会社内

 【氏名】 田中 祐彦

【発明者】

 【住所又は居所】 富山県下新川郡入善町入膳560番地 エヌイーシート
 ーキン富山株式会社内

 【氏名】 荒木 健二

【特許出願人】

 【識別番号】 000134257

 【氏名又は名称】 エヌイーシートーキン株式会社

【特許出願人】

 【識別番号】 302005190

 【氏名又は名称】 エヌイーシートーキン富山株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100071272

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 後藤 洋介

【選任した代理人】

 【識別番号】 100077838

【弁理士】

【氏名又は名称】 池田 憲保

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012416

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702490

【包括委任状番号】 0202866

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解コンデンサ及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 素子リード線を埋設し、弁作用金属粉末を焼結してなる陽極体の表面上に誘電体層が形成され、前記誘電体層上に形成された第 1 の電解質層上に陰極体が形成され、前記陰極体上に銀ペースト層が形成され、前記素子リード線及び前記銀ペースト層のそれぞれに外部端子が接続され、前記外部端子を露出させる様に樹脂封止を施してなり、前記第 1 の電解質層内には前記陰極体を構成する粒子が含有された固体電解コンデンサにおいて、前記誘電体層と前記第 1 の電解質層との間に非導電性の粒子を介在せしめたのち、さらに第 2 の電解質層を形成したことを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項 2】 前記非導電性の粒子が前記誘電体層上の凹部をなす領域に配置されたのち、さらに前記第 2 の電解質層を形成したことを特徴とする請求項 1 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 3】 前記非導電性の粒子は、前記第 1 の電解質層及び前記誘電体層の界面と前記陽極体表面との距離が前記第 1 の誘電体層の厚さの平均よりも小となる連続的な形状に配置されたのち、さらに前記第 2 の電解質層を形成したことを特徴とする請求項 1 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 4】 前記非導電性の粒子は、前記誘電体層の表面上と前記第 1 の電解質層内に配置され、さらに前記第 2 の電解質層が形成されることにより前記陰極体と前記非導電性の粒子が直接接触することがないことを特徴とする請求項 2 又は請求項 3 に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 5】 前記非導電性の粒子の大きさの平均は、前記陰極体を形成する粒子の大きさの平均よりも小であることを特徴とする請求項 1 から 4 の内の何れか一に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 6】 素子リード線を埋設し、弁作用金属粉末を焼結して陽極体を形成する工程と、

前記陽極体の表面上に誘電体層を形成する工程と、

前記誘電体層上に第 1 の電解質層を形成する工程と、

非導電性のコロイド粒子を分散したコロイド溶液に浸漬し、乾燥して前記誘電体層と前記第 1 の電解質層との間に非導電性の粒子を介在せしめる工程と、

さらに第 2 の電解質層を形成する工程と、

前記第 2 の電解質層上に陰極体及び銀ペースト層を形成して、前記素子リード線及び前記銀ペースト層のそれぞれに外部端子を接続し、前記外部端子を露出させて樹脂封止を施す工程と、

を備えてなることを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 7】 素子リード線を埋設し、弁作用金属粉末を焼結して陽極体を形成する工程と、

前記陽極体の表面上に誘電体層を形成する工程と、

前記誘電体層上に第 1 の電解質層を形成する工程と、

非導電性のコロイド粒子を分散したコロイド溶液に浸漬し、乾燥して前記誘電体層表面上の凹部をなす領域上に前記コロイド粒子を存在させる工程と、

さらに第 2 の電解質層を形成する工程と、

前記第 2 の電解質層上に陰極体及び銀ペースト層を形成して、前記素子リード線及び前記銀ペースト層のそれぞれに外部端子を接続し、前記外部端子を露出させて樹脂封止を施す工程とを備えてなることを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 8】 素子リード線を埋設し、弁作用金属粉末を焼結して陽極体を形成する工程と、

前記陽極体の表面上に誘電体層を形成する工程と、

前記誘電体層上に第 1 の電解質層を形成する工程と、

非導電性のコロイド粒子を分散したコロイド溶液に減圧下で浸漬し、乾燥して前記第 1 の電解質層及び前記誘電体層の界面と前記陽極体表面との距離が前記誘電体層の厚さの平均よりも小となる前記誘電体層表面上の領域に前記コロイド粒子を存在させる工程と、

さらに第 2 の電解質層を形成する工程と、

前記第 2 の電解質層上に陰極体及び銀ペースト層を形成して、前記素子リード線及び前記銀ペースト層のそれぞれに外部端子を接続し、前記外部端子を露出さ

せて樹脂封止を施す工程と

を備えてなることを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 9】 前記非導電性の粒子の大きさの平均は、前記陰極体を形成する粒子の大きさの平均よりも小であることを特徴とする請求項 6 から 8 の内の何れか一に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体電解コンデンサ及びその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来より、固体電解コンデンサは、陽極－誘電体－電解質層－陰極の構成となっており、一般的に陽極として弁作用を有する金属（弁作用金属）の表層に誘電体層として酸化被膜（以下、誘電体層とする）を形成し、その上に半導体層として固体電解質層が形成されると共に陰極としてグラファイト等の陰極体を形成した構造となっている。

【 0 0 0 3 】

ここで、弁作用金属とは、陽極酸化によって厚みの制御可能な酸化被膜を形成させることのできる金属であり、Nb、Al、Ta、Ti、Hf、Zrなどと呼ばれるが、現実的にはAl、Taの2つが主に使用されている。

【 0 0 0 4 】

このうち、Alについてはエッチング箔を陽極として使用することが多く、Taは粉末焼結され多孔質体を形成し、それを陽極に用いている。

【 0 0 0 5 】

多孔質焼結体タイプの電解コンデンサは、固体電解コンデンサの中でも特に小型大容量化が可能であるため、携帯電話、情報端末機器などの小型化のニーズにマッチした部品として強い需要がある。

【 0 0 0 6 】

以下に、Ta固体電解コンデンサの従来の構造及び製造方法について図面を用

いて説明する。

【0007】

図4は従来のTa固体電解コンデンサの構成例を示す断面図である。

【0008】

図4に示すように、Taを用いた従来の固体電解コンデンサ100は、素子リード線11aが埋設されたTa混合粉末を焼結してなる陽極体11の表面に誘電体層12が形成され、固体電解質層13として炭素粉末等を含む導電性高分子層が前記誘電体層12の表面に形成されている。

【0009】

また、半導体層として形成された電解質層13上には、陰極としての機能を有するグラファイトペースト層14と、Agペースト層15とが形成されている。

【0010】

このようにして、前記陽極体11側の素子リード線11a及び前記Agペースト層15のそれぞれにリードフレーム22が接合され、係るリードフレーム22を露出させる態様で、全体が樹脂21でモールド外装される。

【0011】

次に、Ta固体電解コンデンサの従来の製造方法について図5を用いて説明する。まず、第1の工程として、Ta多孔質体の形成する（ステップS101）。ここにおいては、(i) Ta粉末調合及び(ii) プレス・焼結がなされる。

【0012】

(i) のTa粉末調合は、プレス成形性を向上させるためにTa粉末にバインダーを添加して混合する。また、(ii) のプレス・焼結においては、前記Ta混合粉末の中に陽極の素子リード線を挿入し、円柱状又は直方体状にプレス成形する。ついで、そのプレス成形品を高真空中（ 10^{-4} Pa以下）で、1300～2000℃に加熱することによって焼結し、Ta多孔質体、すなわち陽極体11を形成する。

【0013】

次に、第2の工程として、誘電体層12の形成を行う（ステップS102）。ここで、化成処理（ステップS102a）は、前記Ta多孔質体を陽極として対

向電極とともに磷酸などの電解液中に浸漬し、化成電圧を印加することによって T a 多孔質体表面に誘電体となる T a 酸化皮膜を形成する（陽極酸化法）。このとき、化成電圧の条件（ $v f$ （フォーメーションボルト））により誘電体層（T a 酸化皮膜）12の厚さが決まり、コンデンサとしての特性が決定される。なお、前記電解液は、その濃度を0.6容量%とした磷酸水溶液などが用いられる。

【0014】

次に、第3の工程として、電解質層13を形成する（ステップS103）。ここでは、前段階で形成されたT a 多孔質体の酸化皮膜の上に、半導体層として固体電解質層が形成される。（ステップS103a）。なお、固体電解質としては、二酸化マンガンや、ピロール、チオフェン及びその誘導体を重合させた導電性高分子などを用いる。ここで、例えば、固体電解質としてピロール重合体を用いた場合には、表面に誘電体層が形成された陽極体をモノマー溶液を用いて化学重合、電解重合させることによって固体電解質層が形成される。また、固体電解質層としてマンガンを用いる場合には、表面に誘電体層が形成された陽極体を硝酸マンガン等に浸漬して加熱処理等を順次行うことにより固体電解質層が形成される。

【0015】

次に、第4の工程として、再化成工程（ステップS104）を行う。前記固体電解質層の形成工程時、特にマンガンを固体電解質層の成分として選択した場合には、その工程中に行われる熱処理によって前記誘電体層12が破壊されている箇所がある。この誘電体層12の破壊箇所を再び修復するために、誘電体層12及び固体電解質層13が順次形成された陽極体を化成液に再び浸漬する。

【0016】

次に第5の工程として、陰極体14を形成する（ステップS105）。ここで、グラファイトペースト層形成（ステップS105a）をし、次の第6の工程において、A g ペースト層を形成（ステップS106）する。具体的には、前記固体電解質層13の上に陰極体14としての機能を有するグラファイト層を形成し、さらに銀（A g）ペースト層15を形成する。

【0017】

次の第 7 及び第 8 の工程において、リードフレーム接合（ステップ S 1 0 7）、及びモールド外装（ステップ S 1 0 8）を夫々行う。具体的には、陽極の素子リード線にリードフレーム陽極部をスポット溶接によって接合し、A g ペースト層 1 5 にリードフレーム 2 2 の陰極部を導電性接着剤 2 3 によって接合する。

【 0 0 1 8 】

最後に全体を樹脂でモールド外装して外装樹脂 2 1 とし、図 4 に示すような構造の固体電解コンデンサ（T a 固体電解コンデンサ）1 0 0 が完成する。

【 0 0 1 9 】

【発明が解決しようとする課題】

図 4 に示すように、従来の固体電解コンデンサ 1 0 0 においては、前記電解質層 1 3 には多数の空隙が存在し、この空隙には、前記電解質層 1 3 上に形成される陰極体 1 4 の形成物質である導電性の粒子が入り込んでいる。

【 0 0 2 0 】

このような現象が顕著であると、固体電解コンデンサ自体の E S R（等価直列抵抗）を低下させるといった利点に加え、高周波でも容量を出すことができるという点で有利な効果をもたらす。

【 0 0 2 1 】

しかしながら、電解質層 1 3 の空隙に入り込んだ陰極体 1 4 を形成する物質（導電性物質）が、誘電体層 1 2 上の欠陥部に達すると、その部分に電界が集中し、発熱し、誘電体層 1 2 の結晶化が起こり、誘電体層の絶縁破壊が生じやすくなる。

【 0 0 2 2 】

ここで、前記誘電体層 1 2 上の欠陥部分とは、一般には、当初予定していた誘電体層の厚さとは著しく厚さの異なる領域を指し、現在の固体電解コンデンサの製法においては、生じざるを得ない部分である。

【 0 0 2 3 】

そこで、固体電解コンデンサにおいて、陰極体を構成する粒子が第 1 の電解質層に浸透することを妨げることなく、誘電体層上に生じた欠陥部に前記陰極体を構成する粒子が付着することによって起こる絶縁破壊を未然に防ぐことで漏れ電

流の低減することが望まれていた。

【 0 0 2 4 】

そこで、この問題を解決すべく、特願 2 0 0 1 - 3 5 9 7 7 9（以下、従来技術 1 と呼ぶ）においては、固体電解コンデンサを素子リード線を埋設し、弁作用金属粉末を焼結してなる陽極体と、その表面上に形成された誘電体層と、この誘電体層上にさらに形成された電解質層と、この第 1 の電解質層上に形成された陰極体と、その陰極体上に形成された銀ペースト層とを備えている。そして、固体電解コンデンサは、素子リード線及び銀ペースト層のそれぞれに外部端子が接続され、この外部端子を露出させる様に樹脂封止が施された構成である。なお、電解質層内には陰極体を構成する粒子が含有されており、誘電体層と電解質層との間に非導電性の粒子を介在せしめられている。

【 0 0 2 5 】

この従来技術 1 は、前記問題を解決することが提案されたが、上記処理により少なからず E S R が上昇することが確認されており、より低い E S R の特性を必要とする固体電解コンデンサに対しては、適用することが困難であった。

【 0 0 2 6 】

そこで、本発明の技術的課題では、従来技術 1 で問題とされた E S R の上昇を抑えるとともに、陰極体を構成する粒子が電解質層に浸透することを妨げることなく、誘電体層上に生じた欠陥部に前記陰極体を構成する粒子が付着することによって起こる絶縁破壊を未然に防ぐことで漏れ電流の低減を実現し、良好な固体電解コンデンサとその製造方法とを提供することにある。

【 0 0 2 7 】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決すべく、本第 1 の発明に係る固体電解コンデンサは、素子リード線を埋設し、弁作用金属粉末を焼結してなる陽極体の表面上に誘電体層が形成され、前記誘電体層上に形成された第 1 の電解質層上に陰極体が形成され、前記陰極体上に銀ペースト層が形成され、前記素子リード線及び前記銀ペースト層のそれぞれに外部端子が接続され、前記外部端子を露出させる様に樹脂封止を施してなり、前記第 1 の電解質層内には前記陰極体を構成する粒子が含有された固体

電解コンデンサにおいて、前記誘電体層と前記第 1 の電解質層との間に非導電性の粒子を介在せしめたのち、さらに第 2 の電解質層を形成したことを特徴とする。

【 0 0 2 8 】

本第 1 発明では、係る構成とすることにより、前記従来技術 1 の構成において、前記非導電性の粒子と陰極体とが直接接触することにより、両者の接触界面における電気抵抗が増加することにより E S R が上昇する問題点を、前記非導電性の粒子と前記陰極体の間に、さらにもう一層の電解質層を介在させることにより前記陰極体と前記非導電性の粒子との接触を避け、後者の電解質層と前記陰極体とを接触させることにより解決すると共に、モールド実装及びはんだ実装における熱膨張や熱収縮等で、陰極体を形成し、電解質層に存在する導電性の粒子が誘電体層に必要以上に接触し、電界集中が生じるのを防ぐことができる。従って、誘電体層の絶縁破壊によるショート不良を未然に防止し、E S R 不良を増加させることなく製品の歩留まりを向上させることができる。

【 0 0 2 9 】

本第 2 発明に係る固体電解コンデンサは、前記非導電性の粒子が前記誘電体層上の凹部をなす領域に配置されたのち、さらに前記第 2 の電解質層を形成したことを特徴とする。

【 0 0 3 0 】

本第 2 発明では、係る構成とすることにより、不均一な厚さで形成された誘電体層上の領域に生じる深刻な電界集中を防ぐことができる。

【 0 0 3 1 】

ここで、本発明において、前記不均一な厚さ、とは特に（イ）T a 中への不純物混入や、（ロ）化成工程における電流の不均一や、（ハ）外部からの機械的ストレス等、止むを得ない事情で部分的に薄くなった部分である。

【 0 0 3 2 】

このような領域は、予定通りの厚さで形成された領域よりも電界集中が生じやすく、この領域の電界集中を未然に防ぐことによって、製品の歩留まりを向上させることができ、かつ、E S R を上昇させることがない。

【 0 0 3 3 】

また、本第 3 の発明に係る固体電解コンデンサでは、前記非導電性の粒子は、前記第 1 の電解質層及び前記誘電体層の界面と前記陽極体表面との距離が前記第 1 の誘電体層の厚さの平均よりも小となる連続的な形状に配置されたのち、さらに前記第 2 の電解質層を形成したことを特徴とする。

【 0 0 3 4 】

本第 3 発明では、係る構成とすることにより、不均一な厚さで形成された誘電体層上の領域に生じる深刻な電界集中を防ぐことができ、かつ E S R を上昇させることがない。

【 0 0 3 5 】

また、本第 4 発明に係る固体電解コンデンサでは、前記いずれか一つに記載の固体電解コンデンサにおいて、前記非導電性の粒子は、前記誘電体層の表面上と前記第 1 の電解質層内に配置され、さらに前記第 2 の電解質層が形成されることにより前記陰極体と前記非導電性の粒子が直接接触することがないことを特徴とする。

【 0 0 3 6 】

係る構成とすることにより、本第 4 発明では、誘電体層表面上の不完全な領域に導電性の粒子（陰極体を構成する粒子）が直接付着することを防止し、誘電体層の絶縁破壊を防ぎ、E S R 不良を増加させることなく製品の歩留まりを向上させる。

【 0 0 3 7 】

また、本第 5 発明に係る固体電解コンデンサは、前記いずれか一つに記載の電解コンデンサにおいて、前記非導電性の粒子の大きさの平均は、前記陰極体を形成する粒子の大きさの平均よりも小であることを特徴とする。

【 0 0 3 8 】

係る構成とすることにより、本第 5 発明では、非導電性の粒子を効率よく誘電体層上に付着させることができる。

【 0 0 3 9 】

また、本 6 発明に係る固体電解コンデンサの製造方法は、素子リード線を埋設

し、弁作用金属粉末を焼結して陽極体を形成する工程と、前記陽極体の表面上に誘電体層を形成する工程と、前記誘電体層上に第1の電解質層を形成する工程と、非導電性のコロイド粒子を分散したコロイド溶液に浸漬し、乾燥して前記誘電体層と前記第1の電解質層との間に非導電性の粒子を介在せしめる工程と、さらに第2の電解質層を形成する工程と、前記第2の電解質層上に陰極体及び銀ペースト層を形成して、前記素子リード線及び前記銀ペースト層のそれぞれに外部端子を接続し、前記外部端子を露出させて樹脂封止を施す工程と、を備えてなることを特徴とする。

【 0 0 4 0 】

係る方法を採用することにより、モールド実装及びはんだ実装における熱膨張や熱収縮等で、陰極体を形成し、電解質層に存在する導電性の粒子が誘電体層に必要以上に接触し、電界集中が生じるのを防ぐことができる。従って、誘電体層の絶縁破壊によるショート不良を未然に防止し、ESRを上昇させることなく製品の歩留まりを向上させることができる。

【 0 0 4 1 】

また、本第7発明に係る固体電解コンデンサの製造方法は、素子リード線を埋設し、弁作用金属粉末を焼結して陽極体を形成する工程と、前記陽極体の表面上に誘電体層を形成する工程と、前記誘電体層上に第1の電解質層を形成する工程と、非導電性のコロイド粒子を分散したコロイド溶液に浸漬し、乾燥して前記誘電体層表面上の凹部をなす領域上に前記コロイド粒子を存在させる工程と、さらに第2の電解質層を形成する工程と、前記第2の電解質層上に陰極体及び銀ペースト層を形成して、前記素子リード線及び前記銀ペースト層のそれぞれに外部端子を接続し、前記外部端子を露出させて樹脂封止を施す工程とを備えてなることを特徴とする。

【 0 0 4 2 】

係る方法を採用することにより、本第7発明では、不均一な厚さで形成された誘電体層上に生じる深刻な電界集中を防ぐことができ、かつESRを上昇させることがない。

【 0 0 4 3 】

また、本第 8 発明に係る固体電解コンデンサの製造方法は、素子リード線を埋設し、弁作用金属粉末を焼結して陽極体を形成する工程と、前記陽極体の表面上に誘電体層を形成する工程と、前記誘電体層上に第 1 の電解質層を形成する工程と、非導電性のコロイド粒子を分散したコロイド溶液に減圧下で浸漬し、乾燥して前記第 1 の電解質層及び前記誘電体層の界面と前記陽極体表面との距離が前記誘電体層の厚さの平均よりも小となる前記誘電体層表面上の領域に前記コロイド粒子を存在させる工程と、さらに第 2 の電解質層を形成する工程と、前記第 2 の電解質層上に陰極体及び銀ペースト層を形成して、前記素子リード線及び前記銀ペースト層のそれぞれに外部端子を接続し、前記外部端子を露出させて樹脂封止を施す工程とを備えてなることを特徴とする。

【 0 0 4 4 】

係る方法を採用することにより、本第 8 発明では、不均一な厚さで形成された誘電体層上に生じる深刻な電界集中を防ぐことができ、かつ ESR を上昇させることがない。

【 0 0 4 5 】

また、本第 9 発明に係る固体電解コンデンサの製造方法は、前記何れか一の固体電解コンデンサの製造方法において、前記非導電性の粒子の大きさの平均は、前記陰極体を形成する粒子の大きさの平均よりも小であることを特徴とする。

【 0 0 4 6 】

係る方法を採用することにより、本第 9 発明では、非導電性の粒子を効率よく誘電体層上に付着させることができる。

【 0 0 4 7 】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明に係る固体電解コンデンサ及びその製造方法の一実施の形態について図面を参照して説明する。

【 0 0 4 8 】

図 1 は本発明一実施の形態における固体電解コンデンサの構成を示す断面図である。図 1 に示すように、本発明に係る固体電解コンデンサ 10 は、コンデンサ素子 20 と、そのコンデンサ素子 20 の陽極部及び陰極部のそれぞれが直接的又

は間接的にリードフレーム 2 2 に接合され、モールド樹脂 2 1 によって封止されてなる。

【 0 0 4 9 】

コンデンサ素子 2 0 は、T a よりなる素子リード線 1 1 a が埋設された T a 混合粉末を焼結してなる陽極体 1 1 の表面に誘電体層 1 2 が形成され、その誘電体層 1 2 の表面に電解質層（以下、第 1 の電解質層と呼ぶ）1 3 及び陰極体 1 4 が形成されている。

【 0 0 5 0 】

この第 1 の電解質層 1 3 は、前記誘電体層 1 2 の表面に形成される導電性高分子 1 3 a からなる。

【 0 0 5 1 】

また、前記第 1 の電解質層 1 3 を包むように、前記陰極体 1 4 としてグラファイトペースト層が形成され、A g ペースト層 1 5 が前記陰極体 1 4 上に形成されている。

【 0 0 5 2 】

ここで、前記陽極部とは、陽極体 1 1 形成時に挿入された素子リード線 1 1 a を指し、この素子リード線 1 1 a の表面には、接合される前記リードフレーム 2 2 に導通させるために前記誘電体層 1 2 の形成は施されていない。

【 0 0 5 3 】

また、前記陰極部とは、前記 A g ペースト層 1 5 の上に、前記リードフレーム 2 2 が接合され、コンデンサ素子 2 0 の陰極体 1 4 と導通した最外殻の部分（又は層）を指すものである。

【 0 0 5 4 】

すなわち、前記リードフレーム 2 2 は、陽極部である素子リード線 1 1 a 及び陰極部である A g ペースト層 1 5 のそれぞれに陽極端子及び陰極端子として接合されている。

【 0 0 5 5 】

なお、前記陰極端子側のリードフレーム 2 2 と A g ペースト層 1 5 とは導電性接着剤 2 3 によって接合されている。

【 0 0 5 6 】

また、前記陽極体 1 1 は焼結体であるため、その表面に形成された誘電体層 1 2 及び陰極体 1 3 は図 1 に示すように形成されるわけではなく、図 1 はあくまでもそれらの構成を模式的に示した図である。

【 0 0 5 7 】

ここで、本発明に係る固体電解コンデンサの構造、特に前記コンデンサ素子の構造について、図 2 を参照して以下に説明する。

【 0 0 5 8 】

図 2 は図 1 の固体電解コンデンサにおけるコンデンサ素子を示す断面図である。図 2 を参照すると、本発明に係る固体電解質コンデンサのコンデンサ素子 2 0 は、表面及び内部に多数の凹凸部を有する焼結体である陽極体 1 1 と、その陽極体 1 1 の表面に形成された誘電体層 1 2 と、係る誘電体層 1 2 の表面上に形成された第 1 の電解質層 1 3 と、これらを包むように形成された陰極体 1 4 （グラファイトペースト層）と、A g ペースト層 1 5 とからなる。

【 0 0 5 9 】

この第 1 の電解質層 1 3 は、前記誘電体層 1 2 の表面及び空隙部に充填されるように形成された導電性高分子 1 3 a からなるものである。

【 0 0 6 0 】

ここで、導電性高分子 1 3 a のさらなる導電性向上を目的として SnO_2 、 ZnO の粉末、それらを被覆した無機粒子（ TiO_2 、 BaSO_4 など）、カーボンブラック、黒鉛、カーボン繊維などのカーボン系導電性ファイラーなどを添加することも可能である。

【 0 0 6 1 】

上記添加剤の含有量は特に限定しないが、導電性高分子 1 0 0 重量部に対して 4 0 0 0 重量部以下の割合であることが望ましい。4 0 0 0 重量部以下を越える場合には導電層の粘度が上がり、塗布ムラの原因となる恐れがある。

【 0 0 6 2 】

また、第 1 の電解質層 1 3 には、多数の空隙部が形成されており、この空隙部内にグラファイト粒子等導電性の粒子が適正量存在することで、第 1 の電解質層

1 3 が半導体層としての機能をなすと共に、E S R を低下させる働きがある。

【 0 0 6 3 】

ここで、本発明に係る固体電解コンデンサにおいては、誘電体層 1 2 の表面（第 1 の電解質層 1 3 形成側の面）が凹部を形成している領域 1 2 a、すなわち誘電体層 1 2 の平均厚さよりも著しく小の領域に前記非導電性粒子 1 a と、前記非導電性粒子 1 a を取り囲むように形成される導電性高分子 1 3 b を介してグラファイト粒子 1 4 b が付着している。

【 0 0 6 4 】

これは、第 1 の電解質層 1 3 内に存在するグラファイト粒子 1 4 a のうち、誘電体層 1 2 の表面側で、前記凹部 1 2 a 内に存在するグラファイト粒子 1 4 b が誘電体層 1 2 に接触することを防ぐための構成であり、このように非導電性粒子 1 a と非導電性粒子 1 a を取り囲むように形成される導電性高分子 1 3 b がグラファイト粒子 1 4 b と誘電体層 1 2 との接触を妨げることによって、凹部 1 2 a における電界集中を防ぐことができ、なおかつ、導電性高分子 1 3 b がグラファイト粒子 1 4 b と接触することにより、接触抵抗が増加することがない。

【 0 0 6 5 】

なお、ここでいう導電性高分子 1 3 b は、非導電性粒子 1 a が配置された後にさらに電解質層（以下、第 2 の電解質層と呼ぶ）を形成することで得られた導電性高分子である。

【 0 0 6 6 】

さらに、前記非導電性粒子 1 a の大きさは、第 2 の電解質層内のグラファイト粒子 1 4 b が誘電体層 1 2 に接触することを可能な限り防止するために、非導電性粒子 1 a の大きさよりも、グラファイト粒子 1 4 b の方が大きくなるようにする。

【 0 0 6 7 】

次に、本発明の一実施の形態に係る固体電解コンデンサの製造方法の一例について図面を参照して以下に説明する。

【 0 0 6 8 】

ここで、本発明の実施の形態に記載された溶液の濃度表記は、特別な記載がな

い限り容量%を意味するものとする。

【0069】

図3は、本発明に一実施の形態における固体電解コンデンサの製造方法を示すフローチャートである。

【0070】

図3に示すように、まず、第1の工程でTa多孔質体（陽極体11）の形成する（ステップS1）。ここでは、（イ）Ta粉末調合及び（ロ）プレス・焼結を行う。

【0071】

（イ）のTa粉末調合では、プレス成形性を向上させるためにTa粉末にバインダーを添加して混合する。（ロ）のプレス・焼結では、前記Ta混合粉末の中に陽極の素子リード線を挿入し、円柱状及び直方体状にプレス成形する。ついで、そのプレス成形品を高真空中（ 10^{-4} Pa以下）で、 $1400\sim 2000^{\circ}\text{C}$ に加熱することによって焼結し、Ta多孔質体（陽極体11）を形成する。

【0072】

次に、第2の工程で、誘電体層12を形成する（ステップS2）。ここでは、化成処理（ステップS2a）を行う。具体的には、前記Ta多孔質体を陽極として対向電極とともに磷酸などの電解水溶液中に浸漬し、化成電圧を印加することによってTa多孔質体表面に誘電体層12となるTa酸化皮膜を形成する（陽極酸化法）。このとき、化成電圧の集件（Vf（フォーメーションボルト））によりTa酸化皮膜の厚さが決まり、コンデンサとしての特性が決定される。なお、電解液としては、その濃度を0.6%とした磷酸水溶液などが用いられる。また、このようにして表面に誘電体層12が形成された陽極体11を化成体として、以下に説明を続ける。

【0073】

続いて第3の工程では、第1の電解質層13を形成（ステップS3）する。本発明における第1の電解質層13は導電性高分子からなる。

【0074】

まず、導電性高分子層を形成する（ステップS3a）。本発明における半導体

層として機能する主要な要素である第1の電解質層13の形成には、導電性高分子13aが用いられる。この導電性高分子材料としては、ピロール、チオフェン及びその誘導体を重合させた導電性高分子などが用いられる。従って、この第1の電解質層13の形成は、前記誘電体層12の形成後に、酸化剤に浸漬し、乾燥した後、モノマー溶液に浸漬することによってなされる。

【0075】

次に第4の工程では、再化成工程（ステップS4）を行う。これは、前記誘電体12の修復を目的として前記化成処理（ステップS2a）を再び行うものである。

【0076】

次に、第5の工程は、非導電性粒子配置工程（ステップS5）である。非導電性の粒子1を誘電体層12上に（配置）付着させる方法としては、まず、非導電性の粒子1を予めコロイド粒子として用意し、溶媒に分散させてコロイド溶液を作成する。このとき、コロイド溶液の所要は、0.1重量%～5重量%のシリカ水溶液とした。このようにして作成されたコロイド溶液に再化成工程まで施した化成体を浸漬する。その後、浸漬された化成体を100℃～150℃で乾燥、すなわち、溶媒に分散された非導電性の粒子1を第1の電解質層13の空隙部等及び前記凹部12aの細部に入り込ませ、溶媒を気化させる。

【0077】

次に、第6の工程として第2の電解質層を形成する（ステップS6）。ここでは、導電性高分子層を形成（ステップS6a）する。先の第1の電解質層13の形成（ステップS3）と同様の方法により形成する。

【0078】

次に第7の工程として再化成工程（ステップS7）を再化成工程（ステップS4）と同様に実施する。

【0079】

次に、第8の工程として、陰極体14形成（ステップS8）を行う。ここでは、グラファイト層を形成（ステップS8a）する。つまり、前記電解質層13を包むように、グラファイトからなる陰極体14を形成する。

【 0 0 8 0 】

次に、第 9 の工程として、銀 (A g) ペースト層 1 5 を形成する (ステップ S 9) 。即ち、陰極体 1 4 を形成した後、前記陰極体 1 4 と陰極端子との接合を良好にするために前記陰極体の上に A g ペースト層 1 5 を形成する。

【 0 0 8 1 】

次に、第 1 0 の工程として、リードフレーム 2 2 の接合 (S 1 0) を行う。即ち、陽極の素子リード線 2 2 にリードフレーム陽極部 1 1 a をスポット溶接によって接合し、A g ペースト層 1 5 にリードフレーム 2 2 の陰極部を導電性接着剤 2 3 によって接合する。

【 0 0 8 2 】

最後に、第 1 1 の工程として、モールド外装 (S 1 1) を行う。つまり、最後に全体を樹脂でモールド外装して外装樹脂 2 1 とし、図 1 に示すような構成の固体電解コンデンサ (T a 固体電解コンデンサ) 1 0 が完成する。

【 0 0 8 3 】

このようにして製造される本発明の実施の形態に係る固体電解コンデンサの製造工程中の L C 不良率及び実装後の L C 不良率のそれぞれについて、従来の製造方法によって得られた固体電解コンデンサと比較した結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 8 4 】

ここで、本発明に使用したコロイド粒子 (非導電性粒子) の平均の大きさ (径) は陰極体を形成する導電性粒子 (グラファイト粒子) の平均の大きさ (径) を $5.0 \times 10^{-6} \text{ m} \sim 2.0 \times 10^{-5} \text{ m}$ とし、電解質層の空隙の平均の大きさ (径) を $1.0 \times 10^{-6} \text{ m} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ m}$ としたとき、 $1.0 \times 10^{-9} \text{ m} \sim 1.0 \times 10^{-7} \text{ m}$ としたものである。

【 0 0 8 5 】

【表 1】

	処理なし	処理あり	特願 2001-359779
工程中 LC 不良率 (%)	5～15	0.5～0.9	0.5～0.9
実装後の LC 不良率 (ppm)	10～100	1 以下	1 以下
ESR 不良率 (%)	1～2	1～2	5～10

(注) ESR 不良率については、同一製品の ESR 特性検査において処理なし品の ESR 不良率が 1～2% 発生するように検査規格を設定した場合の比較データある。

【0086】

上記表 1 に示されるように、非導電性粒子を誘電体層上の凹部（一般には欠陥部とも呼ばれる）に、導電性の粒子の付着を遮断するように付着させ、その後再度電解質を形成することによって、工程中及び実装後における LC 不良率が格段に低下し、かつ ESR 不良が増加しないことが分かる。

【0087】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係る固体電解コンデンサ及びその製造方法によれば、非導電性の粒子が誘電体層と電解質層との間、特に前記誘電体層上の欠陥部と前記電解質との間に所定の密度で介在し、かつ前記非導電性の粒子を取り囲むように電解質が存在していることにより、陰極体を形成している導電性粒子が前記欠陥部に付着することを防ぐことができ、かつ、ESR を上昇させることがない。

【0088】

すなわち、本発明においては、前記導電性粒子等の導電性物質が前記欠陥部に直接付着することによって引き起こされる電界集中を未然に防ぎ、結果として誘電体層の絶縁破壊を防止することができる固体電解コンデンサとその製造方法とを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施の形態における固体電解コンデンサの構成を示す断面図である。

【図 2】

図 1 の固体電解コンデンサの構造を模式的に示す部分断面図である。

【図 3】

本発明の一実施の形態による固体電解コンデンサの製造方法を示すフローチャートである。

【図 4】

従来における固体電解コンデンサの構造を示す断面図である。

【図 5】

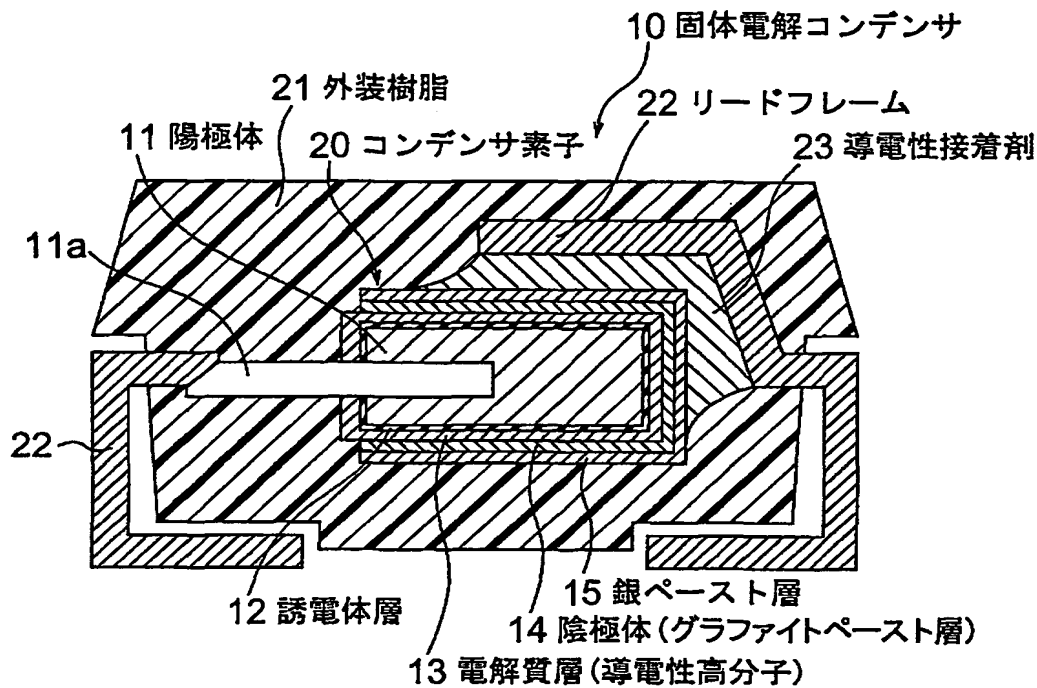
従来における固体電解コンデンサの製造方法を示すフローチャートである。

【符号の説明】

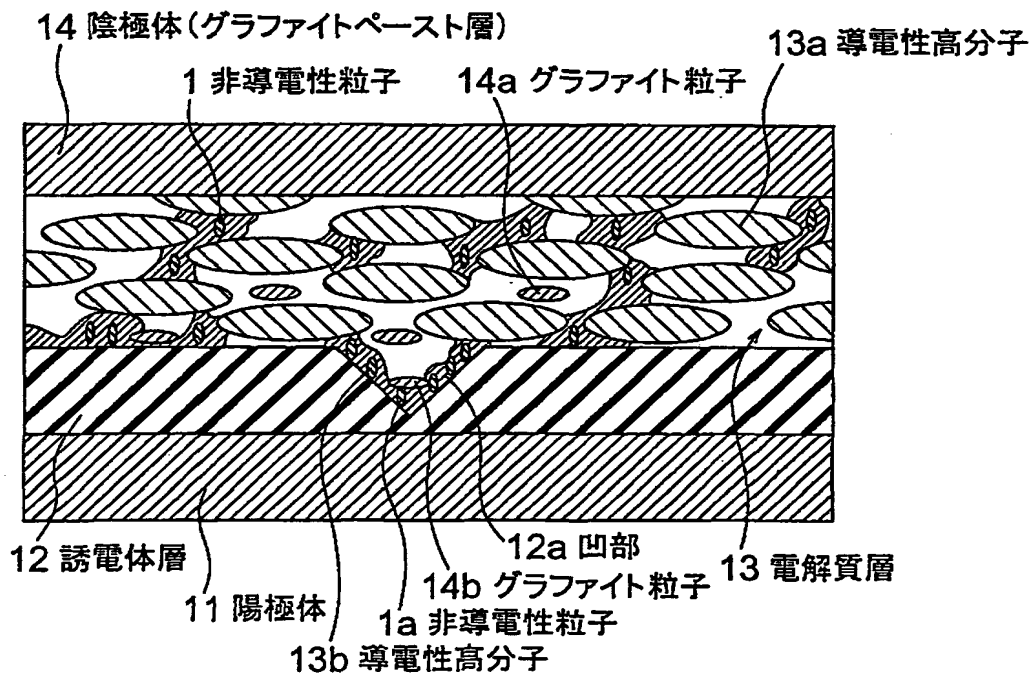
- 1 非導電性粒子
- 1 0 固体電解コンデンサ
- 1 1 陽極体
- 1 2 誘電体層
- 1 2 a 凹部（欠陥部）
- 1 3 a, 1 3 b 導電性高分子
- 1 3 電解質層
- 1 4 陰極体
- 1 4 a, 1 4 b グラファイト粒子
- 1 5 銀（A g）ペースト層
- 2 0 コンデンサ素子
- 2 1 外装樹脂
- 2 2 リードフレーム
- 2 3 導電性接着剤

【書類名】 図面

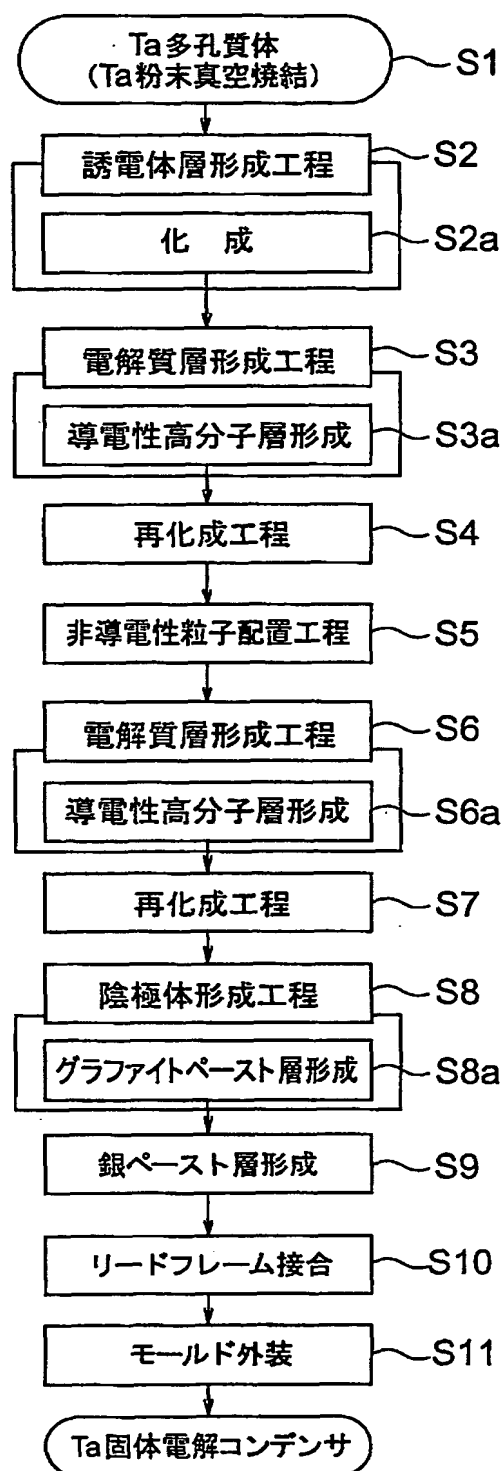
【図 1】



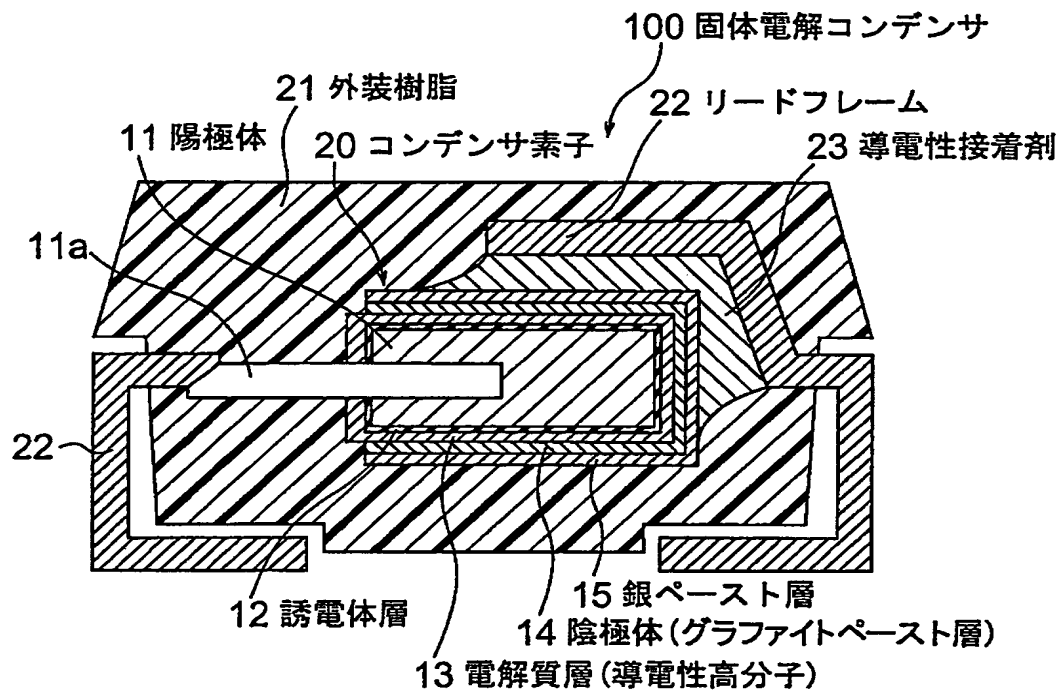
【図 2】



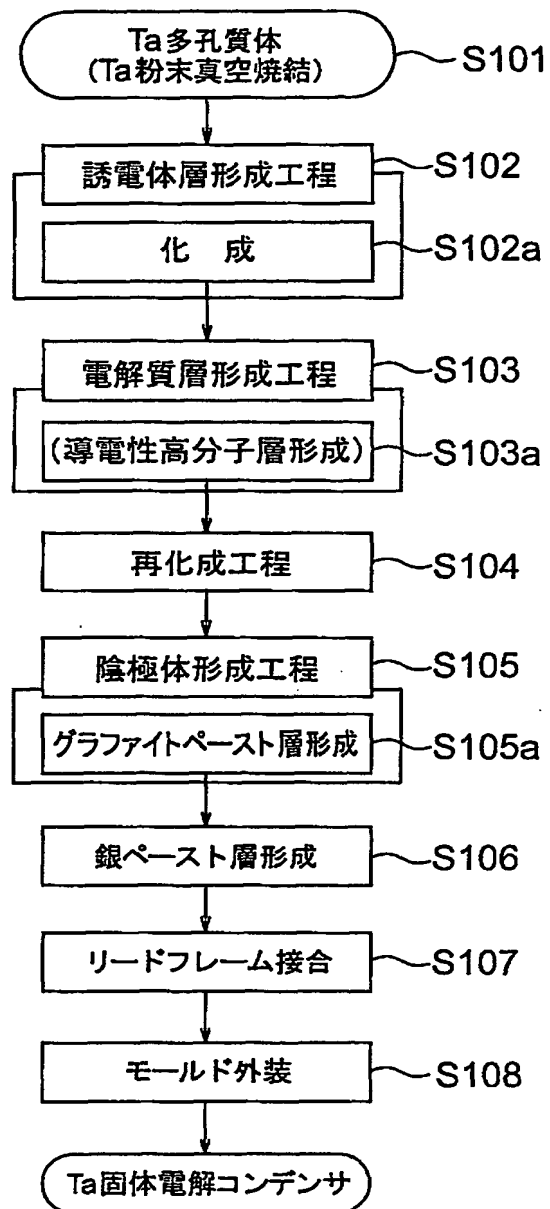
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 陰極体を構成する粒子が電解質層に浸透することを妨げることなく、誘電体層上に生じた欠陥部に前記陰極体を構成する粒子が付着することによって起こる絶縁破壊を未然に防ぐことで漏れ電流の低減を実現し、良好な固体電解コンデンサ及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 固体電解コンデンサにおいて、誘電体層 1 2 と電解質層 1 3 との間に非導電性の粒子 1 a を介在せしめたのち、さらにグラファイト粒子 1 4 b 及び非導電性粒子 1 a を備えた導電性高分子 1 3 b からなる第 2 の電解質層 1 3 を形成した。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000134257]

1. 変更年月日	2002年 4月 1日
[変更理由]	名称変更
住 所	宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号
氏 名	エヌイーシートーキン株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [302005190]

1. 変更年月日 2002年 2月13日
[変更理由] 住所変更
住 所 富山県下新川郡入善町入膳560番地
氏 名 エヌイーシートーキン富山株式会社